



[Title of the Invention]

METHOD FOR ADJUSTING SPECIFIC RESISTANCE OF EXTRAPURE
WATER AND APPARATUS

[Abstract]

The present invention relates to a method for adjusting the specific resistance of extrapure water by using the hollow fiber membrane that has the trilayer film structure. In the method, carbon dioxide is supplied to extrapure water after exhausting the gaseous oxygen by pressure that is higher than hydraulic pressure. Carbon dioxide is supplied to the porous layer side of water solution and the porous layer side of the other side.

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-60082

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| B 0 1 D 69/08 | | 9153-4D | | |
| B 0 1 F 1/00 | B | | | |
| C 0 2 F 1/20 | A | | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-215932

(22) 出願日 平成5年(1993)8月31日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 内田 誠

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 新川 健二

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 竹田 哲

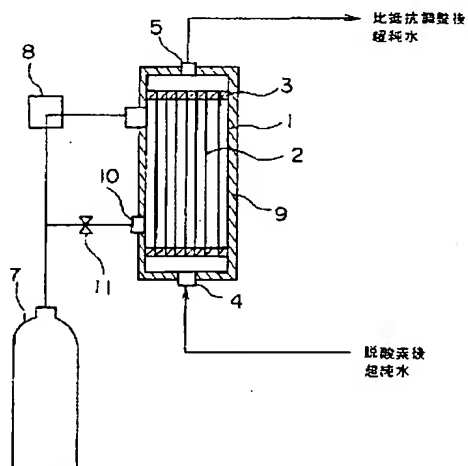
愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(54) 【発明の名称】 超純水の比抵抗調整方法及び装置

(57) 【要約】

三層膜構造を有する中空糸膜を用いて、水溶液と接する多孔質層と反対側の多孔質層側に水圧より高い圧力で、炭酸ガスを酸堿ガスを脱気した後の超純水へ給気し、超純水の比抵抗を調整する方法及び該方法を実施する装置に関する。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平 7-60082

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 均質層をその両側から多孔質層で挟み込んだ三層膜構造であって、均質層を構成する素材の炭酸ガス透過速度が 1.0×10^{-5} (cm^3 (STP) / $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) 以上の性能を有する複合中空糸膜を用いて、水溶液と接する多孔質層と反対側の多孔質層側に水圧より高い圧力で、炭酸ガスを酸素ガスを脱気した後の超純水へ給気し、超純水の比抵抗を調整することを特徴とする超純水の比抵抗調整方法。

【請求項 2】 処理すべき超純水に溶存する酸素ガスを脱気する装置と、該装置の後に炭酸ガスを供給する装置を有し、該炭酸ガスを給気する装置が、酸素ガス脱気後の処理すべき超純水と接触し且つ炭酸ガスを該酸素ガス脱気後の処理すべき超純水に透過させる均質層をその両側から多孔質層で挟み込んだ三層膜構造であって、均質層を構成する素材の炭酸ガス透過速度が 1.0×10^{-5} (cm^3 (STP) / $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) 以上の性能を有する複合中空糸膜を備えた炭酸ガス給気モジュールで構成され、該炭酸ガス給気モジュールで炭酸ガスを超純水へ溶解させ超純水の比抵抗を調整することを特徴とする超純水の比抵抗調整装置。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の炭酸ガスを給気する炭酸ガス給気モジュールが、容器と該容器内に位置する請求項 1 に記載の複合中空糸膜と、該複合中空糸膜の端部を接合部で支持し、複合中空糸膜の中空部に連通する空間と複合中空糸膜の外表面に連通する空間とを隔離する隔壁を有し、複合中空糸膜の外表面と容器内壁面とで構成される空間に超純水を流すための導入口及び導出口または該空間に炭酸ガスを給気するための給気口と複合中空糸中空部に超純水を流すための導入口及び導出口または該中空部に炭酸ガスを給気するための給気口を設けたことを特徴とする超純水の比抵抗調整装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に半導体の洗浄用水に用いられ超純水の比抵抗を調整する方法及び装置に関するものである。

【0002】

【従来技術】 半導体の製造工程において、超純水（比抵抗 $\geq 18 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）を使用して基板を洗浄する場合、超純水の比抵抗が高いために静電気が発生し、そのための絶縁破壊を起こしたり、あるいは微粒子の吸着等が生じる等の不都合があった。

【0003】 そこでこのような不都合を解消するために、一般には超純水の流路にマグネシウムのメッシュを装着して超純水の比抵抗を低下させる方法が知られている。

【0004】 疎水性の多孔質中空糸膜を用いて炭酸ガスを飲料水へ溶解する装置（実開昭 57-86623 号公報）、超純水の比抵抗調整法（特開昭 60-27603

2

号公報）が提案されている。又均質層をその両側から多孔質層で挟み込んだ三層構造の複合中空糸膜で溶存ガスを除去する方法が知られている（実開平 3-7908 号、特開平 3-169303 号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 然し乍ら前記疎水性の多孔質中空糸膜を用いた方法では、中空糸膜表面の開孔部に形成される気/液平衡面に於て比較的低いガス圧領域では炭酸ガス圧に対応した炭酸ガスが溶解するものの、ガスの溶解速度を高める為にガス圧を高く設定し膜間差圧を大きくすると、多孔質層細孔部をガスが透過し気泡となって水中に存在することになり、超純水の比抵抗を均一に調整することが困難になる。或は、長時間使用すると多孔質層細孔部の表面に水蒸気が凝縮し水が漏れる等の問題点があった。

【0006】 本発明の目的は、上記問題点を解決し、高い膜間差圧で使用でき、長時間使用してもガスの給気性能が低下することがなく、炭酸ガス給気効率が高く、高処理量で超純水の比抵抗を調整する方法及び小型の超純水の比抵抗を調整する装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、炭酸ガスを超純水中に給気することにより、炭酸ガスが超純水中に炭酸イオンとして溶解することにより超純水の比抵抗を低下させ帯電による半導体の製品不良を低下させることを目的とする。

【0008】 本発明の要旨は以下の通りである。

(1) 均質層をその両側から多孔質層で挟み込んだ三層膜構造であって、均質層を構成する素材の炭酸ガス透過速度が 1.0×10^{-5} (cm^3 (STP) / $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) 以上の性能を有する複合中空糸膜を用いて、水溶液と接する多孔質層と反対側の多孔質層側に水圧より高い圧力で、炭酸ガスを酸素ガスを脱気した後の超純水へ給気し、超純水の比抵抗を調整することを特徴とする超純水の比抵抗調整方法。

【0009】 (2) 処理すべき超純水に溶存する酸素ガスを脱気する装置と、該装置の後に炭酸ガスを供給する装置を有し、該炭酸ガスを給気する装置が、酸素ガス脱気後の処理すべき超純水と接触し且つ炭酸ガスを該酸素ガス脱気後の処理すべき超純水に透過させる均質層をその両側から多孔質層で挟み込んだ三層膜構造であって、均質層を構成する素材の炭酸ガス透過速度が 1.0×10^{-5} (cm^3 (STP) / $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) 以上の性能を有する複合中空糸膜を備えた炭酸ガス給気モジュールで構成され、該炭酸ガス給気モジュールで炭酸ガスを超純水へ溶解させ超純水の比抵抗を調整することを特徴とする超純水の比抵抗調整装置。

【0010】 (3) 上記発明 (2) に記載の炭酸ガスを給気する炭酸ガス給気モジュールが、容器と該容器内に位置する上記発明 (1) に記載の複合中空糸膜と、該

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開平7-60082

3

複合中空糸膜の端部を接着剤で支持し、複合中空糸膜の中空部に連通する空間と複合中空糸膜の外表面に連通する空間とを隔離する隔壁を有し、複合中空糸膜の外表面と容器内壁面とで構成される空間に超純水を流すための導入口及び導出口または該空間に炭酸ガスを給気するための給気口と複合中空糸中空部に超純水を流すための導入口及び導出口または該中空部に炭酸ガスを給気するための給気口を設けたことを特徴とする超純水の比抵抗調整装置。

【0011】本発明で使用する複合中空糸膜は例えば特公平3-44811号公報、特開平1-127023号公報等に開示されており、ガスは透過するが水不透過の性質を有する所謂ガス分離膜である均質膜を多層構造の間に挟み込んである為に長時間使用しても水が漏れることはなく、且つ炭酸ガスボンベ中に含まれる微小な異物が超純水中に混入することがない。

【0012】又この均質膜を多孔質層で挟み込んでいる為に、均質層が傷つくこと無く、ガス透過性の高い薄膜を形成することができる。炭酸ガス透過速度が $1.0 \times 10^{-5} (\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 未満では超純水中に溶解する炭酸ガスの均質膜を透過する速度が遅く効率的に炭酸ガスを溶解することができない。

【0013】このような複合中空糸膜は例えば多重円筒型の紡糸ノズルを用いて均質膜を形成するポリマーと多孔質膜を形成するポリマーとを交互に配置し溶融紡糸し、次いで均質膜を多孔質化することなく多孔質膜だけを多孔質化する条件で延伸する方法により製造される。

【0014】均質層を構成するポリマー素材としては、ガス透過性の優れたシリコンゴム系ポリマーを始めとして、ポリジメチルシロキサン、シリコンとポリカーボネートの共重合体等のシリコンゴム系ポリマー、ポリ4-メチルペンテン-1、低密度ポリエチレン等のポリオレフィン系ポリマー、パーフルオロアルキル系ポリマー等のフッ素含有ポリマー、エチルセルロース等セルロース系ポリマー、ポリフェニレンオキサイド、ポリ4-ビニルピリジン、ウレタン系ポリマー及びこれらポリマー素材の共重合体あるいはブレンド体等の各種ポリマーをあげることができる。

【0015】また、多孔質層を構成するポリマー素材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ3-メチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1等のポリオレフィン系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー、ポリスチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン等の疎水性ポリマーが挙げられる。

【0016】均質層を構成するポリマー素材と、多孔質層を構成するポリマー素材との組み合わせについては特に限定されず、異種のポリマーは勿論同種のポリマーであっても良い。均質層が多孔質層で物理的に挟み込まれ

4

たサンドイッチ構造を有しているので、両膜間の接着性が悪くとも、実用上の弊害は生じない。

【0017】炭酸ガスを超純水中に給気することにより、炭酸ガスが超純水中に炭酸イオンとして溶解することにより超純水の比抵抗を低下させ帯電による半導体の製品不良を低下することができる。

【0018】然し乍ら超純水中に溶存する酸素ガスが半導体基板を酸化させショートを引き起こす危険性があるため、酸素ガスを脱気することが必要であり酸素ガス脱気後に炭酸ガスを溶解させることが好ましい。

【0019】水温に比べモジュール内ガス側の温度が低い場合にはガス側空隙に凝縮水が溜まり膜面積を減少させることが生じることから、ガス側と水温に大きな温度差が生じないように保温することが好ましい。

【0020】又凝縮水による糸束の集束化による膜面積の低下を防ぐ方法として、中空糸膜をラッセル状或はすだれ状に編成すること、又中空糸膜の充填量を容器両端の接着剤で囲まれた空間の容積中に占める中空糸膜の容積率を20~50%（好ましくは25~45%）の範囲内にすること等が考えられる。

【0021】ラッセル状或はすだれ状に編成すると緯糸の中空糸膜を経糸でシート状に加工する為中空糸膜間が経糸の太さ分だけ空間を維持することができる。このため、中空糸膜を1本宛編むことが好ましいが何本かをまとめて編んでもよい。

【0022】中空糸膜の充填量を容器両端の接着剤で囲まれた空間の容積中に占める中空糸膜の容積率を20%未満にすると必要な膜面積を確保するには容積が大きくなり、50%を越えると凝縮水が中空糸膜間に残存し給気に有効な膜面積が減少してしまう。

【0023】モジュールへ導入する炭酸ガス圧は高い程超純水への移動速度が速く効率的である。高い水圧で使用するときには均質膜を水がRO膜的に透水することを防ぐ為にガス圧を水圧よりも高い圧力に設定することが好ましい。

【0024】図1は本発明に適する装置の一例である。1は気密性及び水密性を有する容器であり、該容器の内部には多数本の中空糸膜2が所定の間隔をおいてその両端部がポッティング剤3により支持固定されるように配設されている。

【0025】容器1の両端には前記ポッティング剤により支持固定された中空糸膜2と容器1の内壁間に形成される空隙部に夫々連通する超純水の導入口4及び導出口5が設けてある。

【0026】前記ポッティング剤により、前記多数本の中空糸膜2、2、2、・・・、2間に形成される空隙と前記超純水の導入口4及び導出口5とを遮断する隔壁3を形成する。更に容器1の周面の一部には、前記中空糸膜2、2、2、・・・、2間に形成される空隙とを連通する炭酸ガス給気口6が形成され、該炭酸ガス給気

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開平7-60082

5

6

口6は炭酸ガスポンプ7から供給される炭酸ガス圧を調整する炭酸ガス調整弁8と接続されている。

【0027】更に容器1はガス温あるいは水温を低下させぬように保温カバー9で覆われており、水蒸気の凝縮水を除去する為のドレン除去口10及びドレン除去するときにのみ連通するコック11を設けてある。

【0028】

【作用】かかる構成により、本発明によれば超純水に高いガス溶解速度で炭酸ガスを溶解させることができ、非常に高い効率で超純水の比抵抗を調整することができる。また、均質膜を炭酸ガスは透過して溶解するために非常にクリーンな炭酸ガスを溶解することが可能である。

【0029】従って、本発明を用いることにより、非常に小さなスペースで均一な比抵抗を有する超純水を炭酸ガスの供給圧力及び超純水の流量により容易に調整し供給することが可能である。

【0030】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。超純水の比抵抗は市販の比抵抗測定装置（フォックスボロー社製、タイプ923D）を用いて測定した。

【0031】参考例1

同心円状に配置された3つの吐出口を有する中空糸製造用ノズルに対し、内層と外層に供給するポリマー素材として高密度ポリエチレン（三井石油化学工業（株）社製 Hize x 2200 J）を、中間層に供給するポリマー素材としてセグメント化ポリウレタン（Thermedics Inc. 製 Tecoflex EG80A）を用い、吐出温度165℃、巻き取り速度180m/minで紡糸した。

【0032】得られた中空糸未延伸糸を100℃で1時間アニール処理をした。次いでアニール処理糸を室温下で80%延伸し、引き続き105℃に加熱された加熱炉中で熱延伸倍率が130%になるまで熱延伸を行って、複合中空糸膜を得た。

【0033】得られた複合中空糸膜は、図2に示すような最内層から順次多孔質層、均質層、多孔質層の三層構造であり、内径が200μm、厚みが最内層から25μm、1μm、25μmの同心円状であった。該複合中空糸膜の多孔質層表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、幅0.06~0.09μm、長さ0.1~0.5μmのスリット状の孔が形成されていた。この中空糸膜の炭酸ガス透過速度は $7.5 \times 10^{-5} (\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ であった。

【0034】参考例2

同心円状に配置された吐出を有する中空糸製造用ノズルに対し、供給するポリマー素材として高密度ポリエチレ

ン（三井石油化学工業（株）社製 Hize x 2200 J）を用い、吐出温度155℃、巻き取り速度150m/minで紡糸した。

【0035】得られた中空糸未延伸糸を110℃で1時間アニール処理をした。次いでアニール処理糸を室温下で150%延伸し、引き続き115℃に加熱された加熱炉中で熱延伸倍率が200%になるまで熱延伸を行って、中空糸膜を得た。

【0036】得られた中空糸膜は、内径が200μm、厚みが60μmの同心円状であった。該中空糸膜の多孔質層表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、幅0.04~0.08μm、長さ0.1~0.2μmのスリット状の孔が形成されていた。この中空糸膜の炭酸ガス透過速度は $0.9 \times 10^{-2} (\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ であった。

【0037】実施例1

図1に示す装置を用いて、超純水中に炭酸ガスを溶解させ超純水の比抵抗を測定した。参考例1及び2より得られた中空糸膜を図3に示すラッセル箱みシート状に編成し、充填率40%で膜面積1.5m²のモジュールを作製し、図1の装置に組み込んだ。原水は18.2MΩ・cmの比抵抗を持つ超純水を用いて測定した。

【0038】上記超純水を比抵抗調整装置に水導入口4へ表1に示す流量で水圧2kg/cm²で供給し、炭酸ガスを炭酸ガス給気口6より炭酸ガス圧を表1に示す圧力で供給した。

【0039】このときの測定結果を表1に示した。表1に示したように複合中空糸膜を用いた装置は高いガス圧で炭酸ガスを供給できるために非常に効率的に比抵抗を調整することができる。

【0040】

【発明の効果】本発明は、複合中空糸膜を介して高い膜間差圧で炭酸ガスを給気することにより効率よく炭酸ガスを超純水に浸透溶解させ、処理すべき超純水の流量あるいは炭酸ガス圧力を制御することにより超純水の比抵抗を調整するので超純水に異物が混入すること無く超純水の比抵抗を自由にしかも容易に調整することができる。

【0041】又複合中空糸膜を用いているために長時間使用しても水が漏れることなく安定して炭酸ガスを一定の溶解量で供給することができ安定した比抵抗の調整が可能である。このことは特に半導体製造プロセスに適用した場合長期間に渡って安定した動作を保証できるきわめて有用な超純水給水系を提供することが可能となる。

【0042】

【表1】

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開平7-60082

7

8

炭酸ガス圧力及び超純流量による比抵抗 (水圧 2 kg/cm^2)

| No | 使用した 中空糸膜 | 炭酸ガス圧 | 超純水の流量 (l/min) | | |
|----|--------------|-------|--|--|--|
| | | | 4 | 6 | 8 |
| 1 | 参考例1 | 2.0 | $0.42 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ | $0.46 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ | $0.49 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ |
| 2 | " | 2.5 | 0.36 | 0.40 | 0.42 |
| 3 | " | 3.0 | 0.30 | 0.32 | 0.36 |
| 4 | 参考例2 | 2.0 | 気泡が発生し測定不能 | | |

1) 単位: kg/cm^2

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の超純水の比抵抗調整装置の一例を示す模式図である

【図2】多孔質層、均質層、多孔質層の三層構造からなる複合中空糸膜の一例を示す模式図である。

【図3、4】中空糸膜をラッセル編成した一例を示す模式図である。

【図5】中空糸膜をスダレ編成した一例を示す模式図である。

【符号の説明】

1 容器

2 中空糸膜

3 接着部

4 水導入口

5 水導出口

6 炭酸ガス給気口

7 炭酸ガスポンプ

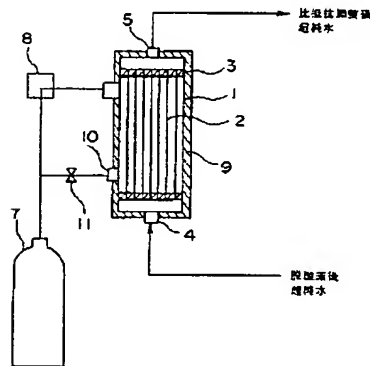
8 炭酸ガス圧調整弁

9 保温カバー

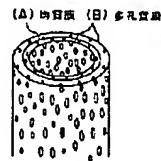
20 10 ドレン除去口

11 ドレン除去コック

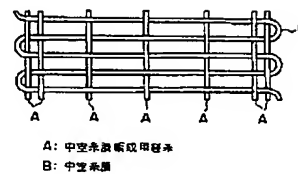
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

